

고무의 動的 性質에 대한 카본 블랙 凝集體間 距離의 影響

朴 英 奎

1. 서 론

카본 블랙(이하 C/B라함.) 1차 응집체가 고무에 배
합되었을 때 C/B network를 형성하여, 사슬 모양의

C/B 구조로 발전되는 것으로 알려져 있다. 이것을 일
반적으로 2차 구조 또는 C/B networking으로 구분
하여 연속적인 고분자 networking와 구분하였다.

표 1. Analytical Properties of C/B

C/B	Surface Area N ₂ , m ² /g	Surface Area CTAB, m ² /g	DBPA mL/100g	DBPA(24M4) mL/100g	S _r (150°C) Acetonitrile
N-100	139	123	114	106	1.54
N-121	124	116	132	107	1.56
N-220	112	106	115	98	1.54
N-234	124	115	125	101	1.54
N-242	115	106	124	99	-
N-326n	78.1	79.2	71	65	1.56
N-326t	67.1	68.7	79	67	1.55
N-330	80.0	82.1	103	90	1.57
N-339	88.6	87.1	121	97	1.55
N-347	81.3	80.9	124	96.5	1.55
N-375	99.1	92.9	114	95	1.58
N-539	41.5	42.3	113	80.5	1.65
N-550	39.9	40.7	122	84.5	1.60
N-660	35.3	37.8	92	75	1.60
N-683	39.7	40.6	136	90	1.69
N-762	30.2	32.1	69.5	57	1.62
N-765	33.3	34.9	121	76.5	1.67

[R.C.T. Vol66 182 (1993)]

(주)포스코캠 C/B 事業팀 代理

Wolff등은 고무 점도, stress-strain 유동, swelling에 대한 C/B networking의 영향에 대하여 보고하였다. 충전된 고무의 동적 특성에 대하여 C/B networking은 modulus의 Payne 효과에 의한 원인으로, loss modulus($\tan\delta$)는 동적 변형시 C/B networking의 파괴 및 형성에 관계 되는 것으로 알려져 있다.

C/B networking은 고무에서 C/B 1차 응집체 사이의 attractive potential에 의해 결정된다. C/B-고무, C/B-C/B의 상호 작용에 대한 연구에 근거해서, IGC(Inverse Gas Chromatography)에 의해 측정된 C/B 표면의 흡착 성질인 S_f 는 attractive potential, 즉 networking을 형성할 수 있는 가능성과 강도를 결정지을 수 있는 요소로 정의되었다. S_f 가 클수록 C/B networking은 더욱 용이하게 형성될 수 있고, networking의 강도도 더 강하게 된다는 것이다. 그러나 여러가지 극성 물질을 이용한 IGC실험 결과에서는 모든 furnace black 및 thermal black에 대한 G_f 값이 거의 동일하게 나타났으며, 단지 다소 입자 큰 품종에서 아주 조금 크게 나타났다(표 1. 참조). 따라서 고무에서 C/B의 networking은 aggregate간 거리(interaggregate distance)가 가장 중요한 요소로 생각된다. Wang등은 aggregate간 거리를 계산하는데 일반적으로 측정되는 질소 흡착 비표 면적을 이용하여, 충전고무의 동적 성질과의 관계에 대하여 보고하였다.

본 자료에서는 DCP(Disc Centrifuge Photosedimentometer, DCP 2000)를 이용하여 aggregate 자체의 형태 요소, 즉 aggregate 자체의 diameter를 측정하여 고무에 배합 되었을 때의 aggregate간 거리를 Wang등이 제시한 계산식으로 계산하여, 충전고무의 동적 성질과의 관계를 알아 보고자 한다.

2. C/B의 Morphological Properties

전자 현미경이 이용되기 시작한 초기에, C/B은 서로 뭉치는 성질이 있는 개개의 독립된 球形 粒子로 생각하였다. 그러나 기기의 분석 능력이 향상되면서 대부분의 C/B의 입자는 연속적인 고체 카본 구조로, 서로 融着되어 있다는 것이 확실히 되었다. 초기 연구에서 Hess와 Ford는 high-structure furnace black과 thermal black의 현미경 사진은 비교 관찰한 결과 thermal black에서는 완전한 경계가 관찰 되었으나 furnace black에서는 경계를 볼 수가 없었다.

C/B “구조(Structure)”의 개념은 1945년 Ladd와 Wiegand에 의해 최초로 사용되었으나, 불행히도 미세 구조를 포함하는 C/B에 대해서는 그 의미가 불분명 하였고, Hess와 Ford가 1963년 C/B의 개별단위를 표현하는데 이용한 “aggregate”가 C/B의 chaining과 clustering을 묘사하는데 더욱 적절하다. aggregate라는 표현은 1967년 Medalia에 의해 더욱 널리 이용되는 계기가 되었다. 1971년 Burgess등은 C/B 입자들이 회전형 흑연층 배향을 하고 있는 것을 표현하기 위하여 C/B aggregate를 ‘paracrystalline unit’로 표현 했으나 널리 이용되지는 않았다. 반면, 1972년 Janzen과 Kraus는 C/B 입자를 묘사하는데 “Nodule”이라는 표현을 사용하기도 했다.

오늘날 “particle”과 “aggregate”라는 표현은 C/B 형태를 표현하는데 주로 이용되고 있다.

- (1) C/B의 aggregate-최소 분산 단위로 개개의 고체 입자의 응착으로 구성되어 있다.
- (2) C/B의 particles-작은 球形 모양으로 aggregate의 미분리 요소이며 단지 破壞에 의해서만 분리가 가능하다.

3. 카본 블랙의 3대 특성

(1) 基本 粒子徑, 比表面積

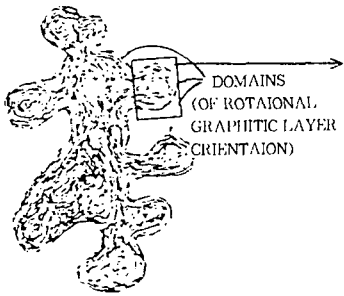


그림 3.1 Aggregate

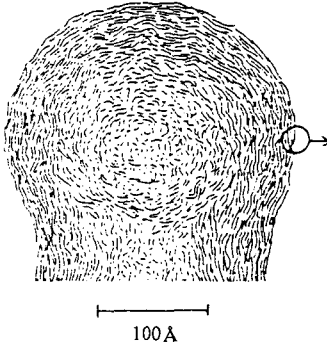


그림 3.2 1968년 Heckmann등이 제안한 C/B 미세구조

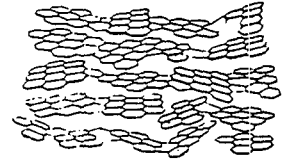


그림 3.3 탄소원자 망상 구조 모델

(2) 粒子 凝集 形態

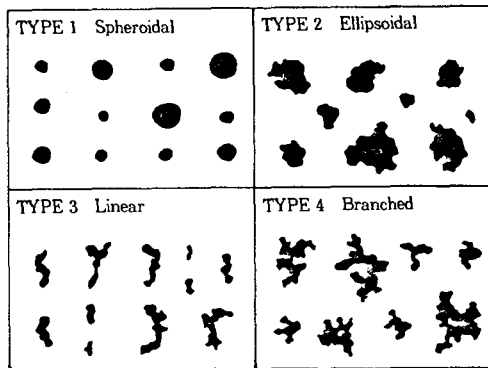


그림 3.4 Aggregate 형태 분류(R. C. T Vol.65 107(1992))

(3) 表面 狀態

(a) 물리적 표면 상태



그림 3.5 N-330 C/B의 STM 사진

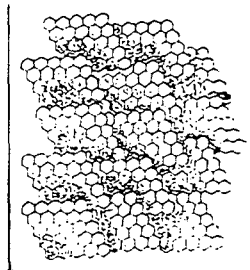


그림 3.6 STM 사진의 C/B 外表面 模型

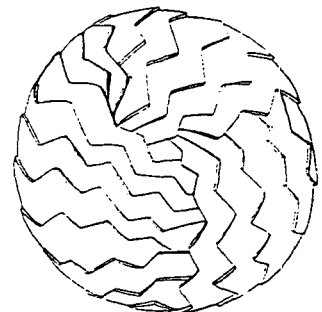


그림 3.7 C/B 입자의 新表面 模型

(2) 化學적 표면 상태

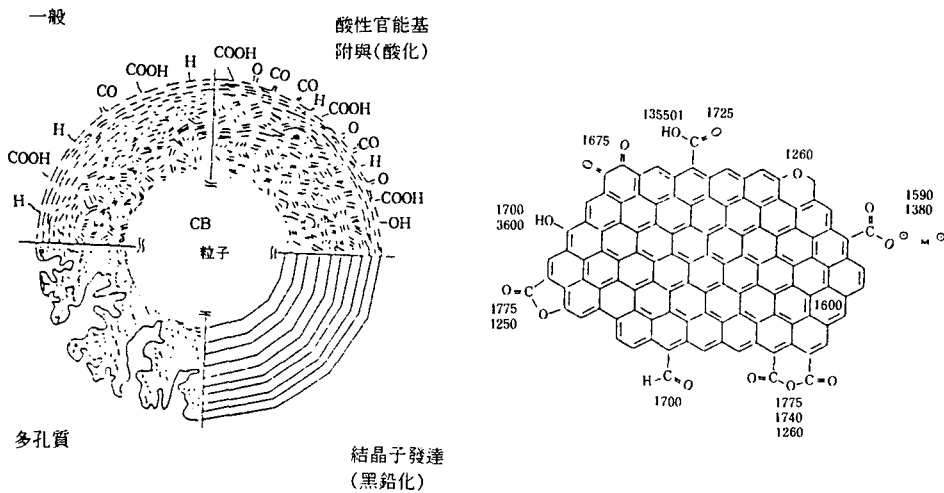
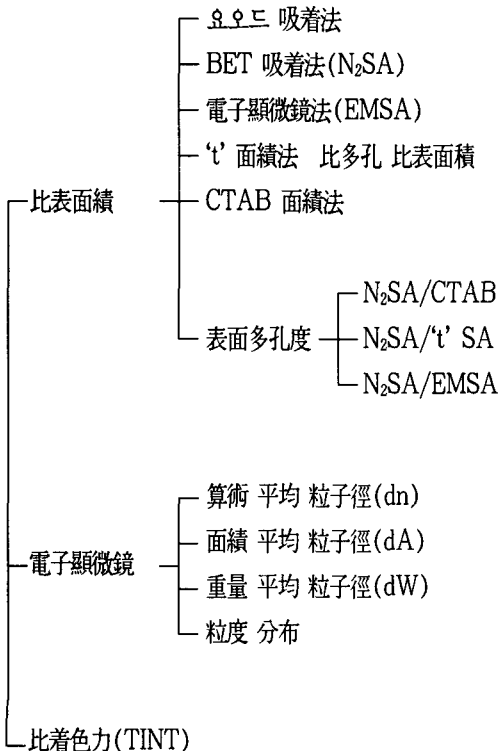


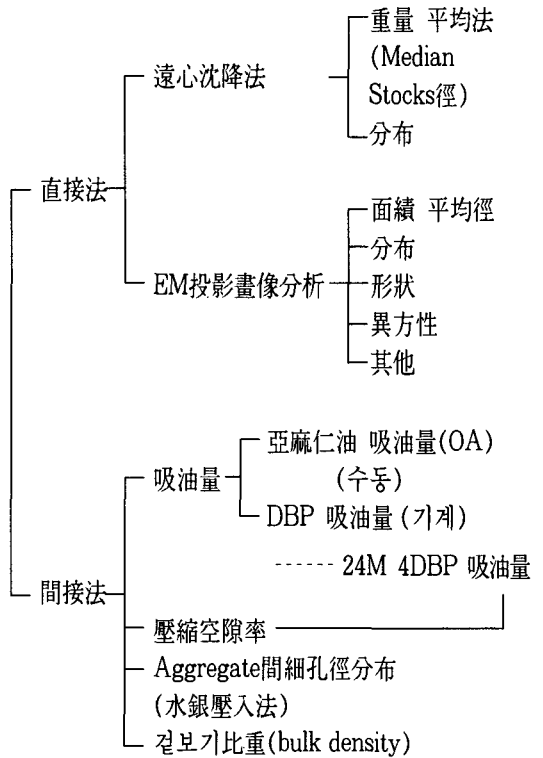
그림 3.8 化學적 표면 모델

4. 各 特性別 平價 方法

(1) 基本 粒子徑, 比表面積



(2) 粒子 凝集 形態

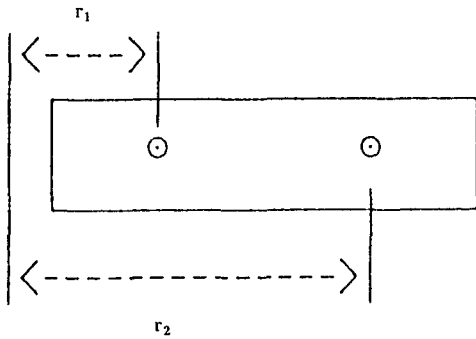


5. 遠心 沈降法

(1) 測定 原理 : 測定 範圍 0.01~60 μ m

流體中에서 粒子의 沈降 速度는 粒子徑의 제곱에 比例하기 때문에, 重力 沈降에 의한 粒度에 測定은 粒子가 작을수록 長時間의 測定 時間을 요하는 短點이 있다. 이러한 短點을 해결하고자 遠心力에 의해 粒子의 沈降 速度를 增加시켜 測定 時間의 短縮과 Brown 運動等에 의한 誤差를 작게하는 遠心 沈降法을 생각 하였다.

遠心力場에서 質量m의 粒子에 가해지는 遠心力Fs는 回轉軸에서부터 距離를 r, 角速度를 ω 로 하면



$$F_s = m\omega^2 r \quad (1)$$

粒子가 速度u(=dr/dt)로 流體中을 移動할 때 抵抗 R은 Stocks의 抵抗 法則(Re<2에서 成立)에서 流體의 粘度를 μ , 粒子徑을 Dst로 하면

$$R = 3\pi\mu Dst \frac{dr}{dt} \quad (2)$$

粒子에 작용하는 浮力을 고려하면 식(1), 식(2)로부터

$$3\pi\mu Dst \frac{dr}{dt} = \frac{1}{6} \pi Dst^3 (\rho_p - \rho_l) \omega^2 \quad (3)$$

여기서 ρ_p 는 粒子의 密度, ρ_l 는 流體의 密度임.

(3)식으로 부터

$$\frac{dr}{dt} = \frac{Dst^2 (\rho_p - \rho_l) \omega^2}{16\mu} r \quad (4)$$

粒子가 r1에서 r2까지 沈降하는 時間 t는 식(4)를 積分 하면,

$$\ln \frac{dr}{dt} = \frac{Dst^2 (\rho_p - \rho_l) \omega^2}{16\mu} r \quad (5)$$

따라서 粒子徑 Dst(Stocks徑)은

$$Dst = \sqrt{\frac{16\mu}{Dst^2 (\rho_p - \rho_l) \omega^2 \ln \frac{r^2}{r^1}}} \quad (6)$$

DCP의 경우 식(6)에서 r1과 r2를 비롯한 다른 변수는 이미 알고 있는 상수이기 때문에, 測定 時間 t로부터 Dst가 계산될 수 있다.

카본 블랙의 경우 aggregate는 불규칙한 형태의 입자이기 때문에 Stocks徑 이라는 것은 aggregate가 沈降하는 速度와 同一한 速度로 沈降하는 同一 比重의 球形 粒子와 동일한 直徑(沈降速度球相當徑)을 가르킨다.

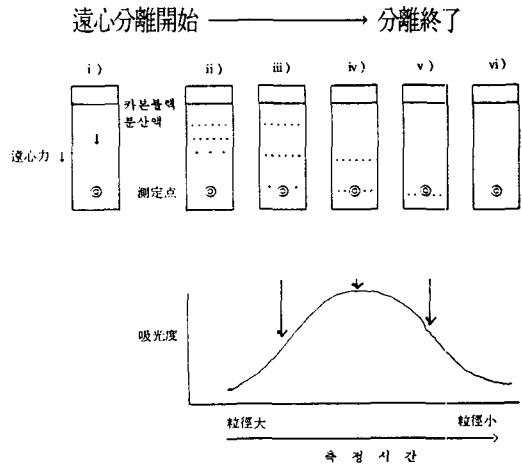


그림 5.1 DCP 측정 방법 개념도

(2) 대표적 품종의 Dst 분포

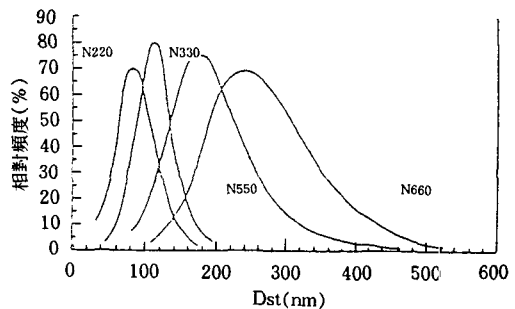


그림 5.2 대표적 품종의 Dst 분포

6. C/B 1차 응집체간 평균 거리

球形 입자의 경우 입자간 평균 거리는 충전제의 부피 분율(Volume Fraction, ϕ)과 粒子徑 d_p 에 의해 또는 입자의 부분 배열에 의해 계산될 수 있다. 가장 느슨한 배열, 즉 Cubic 배열 형태(아래 그림 참조)에서 입자간 거리 δ 는

$$\delta = (0.906\phi^{-1.3} - 1)d_p \quad (1)$$

이고, 가장 촘촘한 배열, 즉 face-centered arrangement(아래 그림 참조)의 경우는

$$\delta = (0.805\phi^{-1.3} - 1)d_p \quad (2)$$

따라서 일반적으로 입자간 거리는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\delta = (k\phi^{-1.3} - 1)d_p \quad (3)$$

여기에서 k 는 입자의 배열 상태에 의해 결정되는 상수이다.

실제 고무용 C/B는 개개의 球形 粒子가 분리되어 존재하는 것이 아니라, 개개 입자가

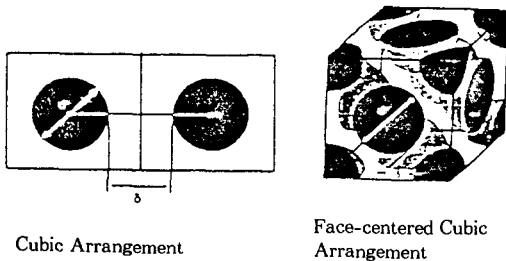


그림 6.1 球形 粒子間 距離

서로 융착하여 1차 응집체, 즉 aggregate의 형태로 존재한다. aggregate가 불균일한 모양을 하고 있기 때문에 aggregate는 배합과정에서 고분자가 들어갈 수 있는 내부공극(internal void)을 포함하고 있다.

만일 내부공극에 관입된 고무(또는 고분자)가 충전제의 한 부분으로 작용한다면, C/B의 부피 분율은 증가할 것이다. 따라서 식(3)에서의 부피분율 ϕ 는 유효 부피분율 ϕ_{eff} 로 대체되어야 하고, 입자경 d_p 는 aggregate徑 d_{aa} 로 대체해서 생각하여야 한다. 따라서 aggregate간 거리 δ_{aa} 는 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\delta_{aa} = (k\phi_{eff}^{-1.3} - 1)d_{agg} \quad (4)$$

여기에서 k 는 0.805-0.906 범위로, 일반적으로 random packing과 동일하다고 판단되는 평균치 0.86이 이용된다. 단 C/B 배합량이 증가할 수록 k 값은 더 커지게 되고, 따라서 aggregate간 거리는 더욱 가까와 진다.

(1) ϕ_{eff} 의 계산

일반적으로 C/B의 유효 부피 분율을 계산하는데는 DBP 값을 이용하였다. Medalia는 DBP값을 이용하였고, Kraus는 DBP(24M4)을 이용하여 유효 부피 분율 ϕ_{eff} 을 계산하는 식을 제시 하였다. ϕ_{eff} 값은 DBP값으로 직접 추정할 수 있다. C/B이 개개의 aggregate 투영 부피와 동일한 球로 구성되어 있다고 간주하면, 투영 부피는 C/B의 부피와 aggregate내에 포함된 내부공극(occluded void volume)을 포함한다. DBP(24M4)의 DBP측정 end-point에서 DBP의 부피는 aggregate내의 공극부피와 球사이의 공극 부피의 합이다. 한편 球形 물질의 부피 분율은 packing 형태에 따라 달라진다.

균일한 球形 일때 부피 분율은 가장 느슨한 배열 일때의 0.57에서 가장 촘촘한 배열 일때의 0.74까지의 범위에서 변한다. Loose random packing 일때 球의 부피 분율은 0.573-0.600 이고, tight random packing 일때는 0.63-0.65의 범위이다. C-DBP값을 고려하면 0.63이 球形물질의 부피 분율로서 적당하다. Medalia는 고무 혼합물에서 C/B의 ϕ_{eff} 를 다음과 같이 유도하였다.

$$\phi_{eff} = \phi \left\{ \frac{1+e}{1+\epsilon} \right\} \quad (5)$$

$$e = \frac{(V_p - V_f) + V_v}{V_f} \quad (6)$$

$$\epsilon = \frac{V_v}{V_f} \quad (7)$$

V_p : 球의 부피 V_f : C/B의 부피

V_v : 球 사이의 공극 부피

이 경우는 e 는 ρ DBP(24M4)/100이고, ϵ 는 0.37/(1-0.37)이다. C/B의 비중이 1.81g/cm³이므로,

$$\phi_{eff} = \phi[(0.0181DBP(24M4)+1)/1.59] \quad (8)$$

7. 실험

(1) C/B의 종류

본 실험에서 C/B의 종류는 SAF, ISAF, HAF 세 가지 종류중 입자 크기 성질이 대략 동일하면서 structure(DBP) 성질이 다른 종류의 각 3종류씩 선정 9종류에 대해 검토 하였다.

종류	I ₂ ml/g	N ₂ SA m2/g	CTAB m2/g	DBP ml/100g	24M4DBP ml/100g	Dst nm
X1	145	141	130	126	107	67
N-110	138	140	132	115	96	63
SRB A5	152	142	128	137	118	71
N-234	120	126	119	125	100	73
N-220	121	115	114	116	98	68
SRB C5	121	122	117	114	99	76
N-347	84	81	79	126	98	93
N-326	87	83	84	76	72	81
N-330	79	80	78	101	87	94

(2) Polymer 종류 및 Recipe

종 류	NR(RSS#1)	SBR1500	배 합 조 건
	phr	phr	
Polymer	100	100	-70ml Internal mixer -Start Temp. : 80°C -Fill factor : 70%
C/B	50	50	
Stearic acid	3	1	
ZnO	5	3	
S	2.5	1.75	
NS-P	0.6	1	

8. 결과 및 고찰

Wolff등은 aggregate間 거리 δ_{aa} 를 계산 하는데 particle size와 관계가 깊은 nitrogen을 이용하여 측정한 比表面積을 이용하여, 그림8.1에서와 같이 $\tan\delta$ 와의 관계를 보고하였다. 또한 δ_{aa} 에는 C/B 표면적의 영향이 지배적이고, structure의 영향은 비교적 적다고 설명하고 있다. 그의 이론대로 따르면 C/B의 비표면적이 크면 클수록, structure의 요소는 관계없이, aggregate間 거리 δ_{aa} 는 작아지고, 이에 따른 충전고무 점성 성질이 커짐에 따라 $\tan\delta$ 는 커지게 된다. 이러한 이론은 C/B의 structure를 일정하게 하고 비표면적이 다른 종류간 비교에서는 비교적 설명 가능하나, 비표면적을 일정하게 하고 structure가 다른 C/B間 차이점을 비교한 본 시험 결과를 설명하기는 어렵다.

앞에서도 언급한 바와 같이 C/B은 개개의 입자가 융착된 aggregate(\cong Structure)로 존재한다. 따라서 C/B가 충전된 고무에서도 개개의 입자에 의한 영향 뿐만 아니라, aggregate의 영향 또한 클 것으로 추정할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 aggregate 자체의 직경을 측정하여, 이를 이용하여 충전 고무에서의 aggregate間 거리 δ_{aa} 를 계산하였고, 이 계산 결과와 충전 고무의 동적 특성과의 관계를 NR, SBR 고무에서 알아보았다. 그 결과 aggregate間 거리 δ_{aa} 가 클수록 $\tan\delta$ 는 작아지고, 이는 Wolff등이 제시한 이론과 잘 부합된다.

그러나 structure의 영향에 대해 살펴보면, structure는 일반적으로 aggregate의 크기에 영향을 미친다. 그렇다고 structure가 크다고 반드시 aggregate가 큰 것은 아니지만 본 시험 결과에서 볼 수 있는 바와 같이 어느 정도 상관 관계를 보인다. 또한 고려되어야 할 특성은 DBP(24M4)이다. 이는 C/B가 고무에 충전 되었을때 실제로 존재하는 C/B의 상태이기 때문이다. 따라서 본 연구에서는 DBP(24M4)와 Dst를 이용하여 aggregate間 거리 δ_{aa} 를 구하였다.

그림8.2, 그림8.3에서 볼 수 있는 바와 같이 NR, SBR 모두에서 δ_{aa} 와 $\tan\delta$ 는 매우 좋은 상관 관계를 보이고 있다. 즉, δ_{aa} 가 클수록 $\tan\delta$ 는 작아지며, 특히 NR의 경우에는 regular structure 제품과 high-structure 제품이 어느 정도 구분이 가능할 정도의 차이를 보이고 있다. high-structure 제품이 $\tan\delta$ 가 낮다.

이는 동일한 충전량일때 aggregate가 클수록 aggregate間 거리 δ_{aa} 가, 작은 C/B가 충전된 고무 보다는, 충전고무의 동적 성질에 고무狀에 의한 탄성 성질이 더욱 많이 영향을 주게 되므로, 충전고무의 저장 modulus가 크게 되어 결과적으로 $\tan\delta$ 가 낮아지게 된다고 생각할 수 있다.

이러한 결과는 0℃에서 100℃까지 전체적인 온도 범위에서 대체적으로 동일한 현상을 보이고 있으며, polymer의 종류가 바뀌어도 동일한 현상을 보이고 있다.(그림8.4, 8.5)

strain에 따른 영향을(그림8.6~8.11)을 살펴보자. 시험에 이용된 전체의 C/B 종류가 strain 2% 부근에서 손실(loss)modulus가 최고치를 보이고 있다. 이는 Wolff, Medalia등 우수한 연구자가 발표한 바와 같이 C/B의 networking이 초기 약한 strain에서는 충전고무의 점성에 영향을 미침으로 점차적으로 증가하다가, 어느 정도 strain 강도가 증가하면 이 network이 파괴되어 더이상 충전고무의 점성에 영향을 주지 못하게 됨으로써 보이는 현상으로 생각할 수 있다.

마모와 $\tan\delta$ 와 비교한 그림8.12과 8.13에서 볼 수 있는 바와 같이, 동일한 비표면적에서 structure가 크면 클수록 마모성은 좋아지는 것을 알 수 있다. 특히 PICO마모는 가혹도가 높은 TBR마모와 밀접한 상관 관계를 나타낸다고 보고 되어 있다.

참고적으로 일반 적인 고무 특성인 경도 및 300% modulus는 유사 비표면적에서 structure가 클수록 크게 나타났으며, elongation은 그와 반대로 나타났다.

9. 결 론

(1) 동일한 비표면적을 갖는 C/B에서 aggregate size가 클수록 일반적으로 충전고무에서의 aggregate間 거리가 커지기 때문에 $\tan\delta$ 가 작아진다.

(2) 본 실험 조건에서 loss modulus는 strain 2% 부근에서 최고치를 갖는데, 이는 C/B가 고무에 충전 되었을때 형성된 2차 구조, 즉 C/B network가 파괴 됨으로서 더이상 충전 고무의 점성에 영향을 주지 못하기 때문으로 생각할 수 있다.

(3) 일반적으로 C/B의 structure가 클수록, 특히 DBP(24M4)값이 클수록 가혹도가 높은 마모 조건에서 내마모 성능이 좋다.

따라서, aggregate의 특성을 비교적 정확히 측정할 수 있다면, 사용된 C/B충전 고무의 동적특성을 대략적으로 계산할 수 있으며, 역으로 이러한 계산을 이용하여 임의의 동적 특성을 갖는 C/B의 선택도 가능하게 되지 않겠는가?

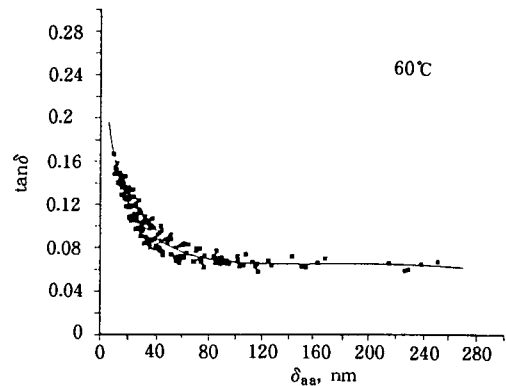


그림 8.1 $\tan\delta(60^\circ)$ 와 δ_{aa} 의 관계 [Carbon Black 2nd ed.321(1993)]

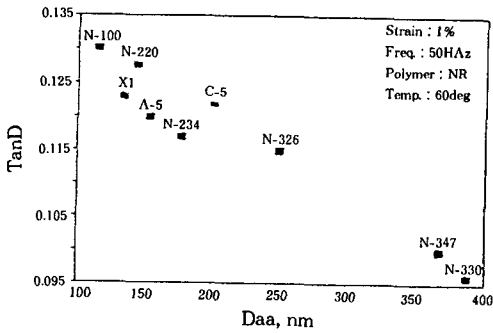


그림 8.2 $\tan\delta(60^\circ\text{C})$ 와 δ_{aa} 의 관계(NR)

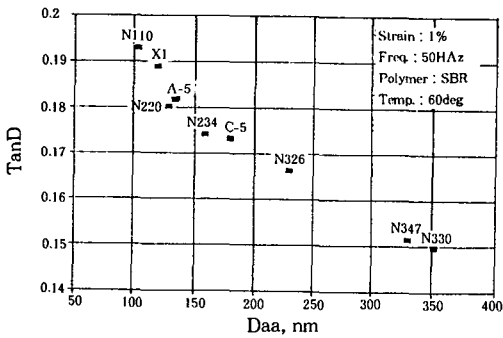


그림 8.3 $\tan\delta(60^\circ\text{C})$ 와 δ_{aa} 의 관계(SBR)

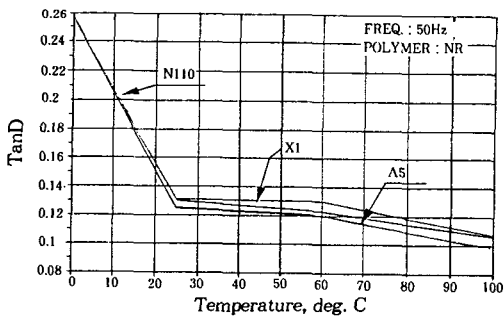


그림 8.4 $\tan\delta$ 와 온도의 관계(SAF : NR)

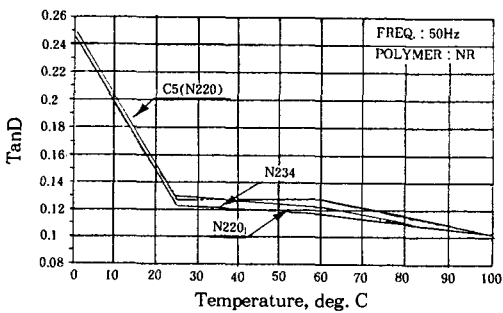


그림 8.5 $\tan\delta$ 와 온도의 관계(ISAF : NR)

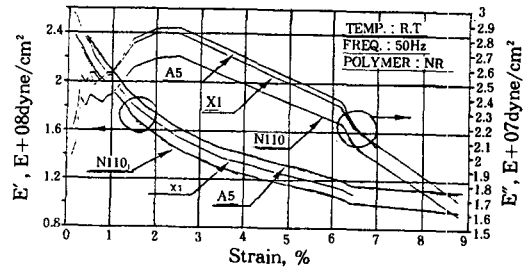


그림 8.6 Strain과 동적특성과의 관계(SAF : NR)

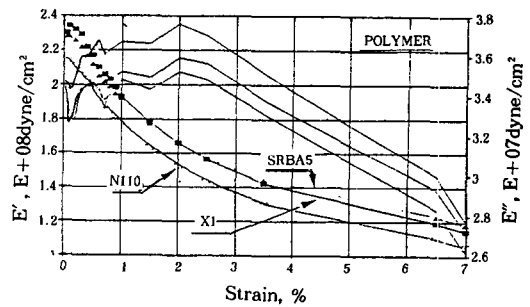


그림 8.7 Strain과 동적특성과의 관계(SAF : SBR)

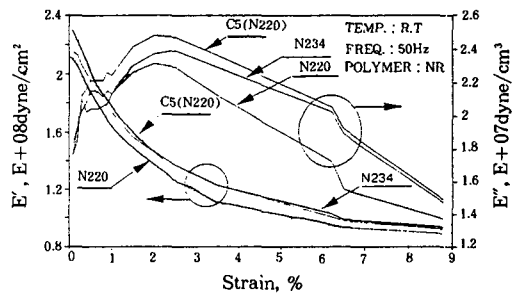


그림 8.8 Strain과 동적특성과의 관계(ISAF : NR)

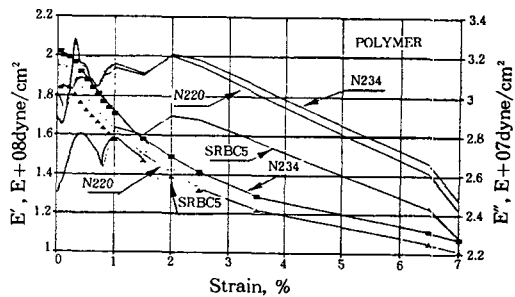


그림 8.9 Strain과 동적특성과의 관계(ISAF : SBR)

10. 참고 문헌

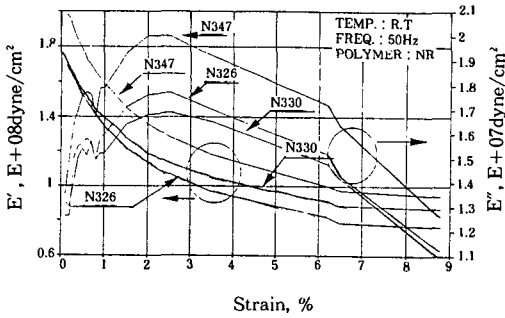


그림 8.10 Strain과 동적특성과의 관계(HAF : NR)

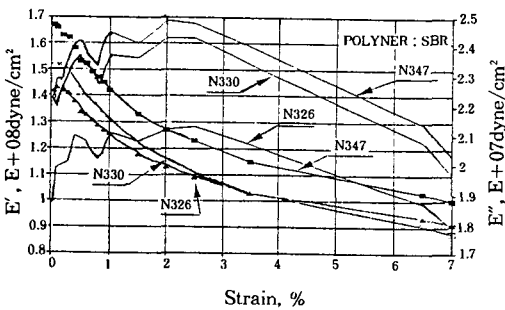


그림 8.11 Strain과 동적특성과의 관계(HAF : SBR)

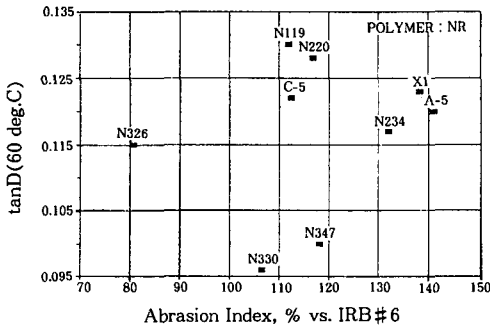


그림 8.12 내마모와 tanδ와의 관계(SBR)

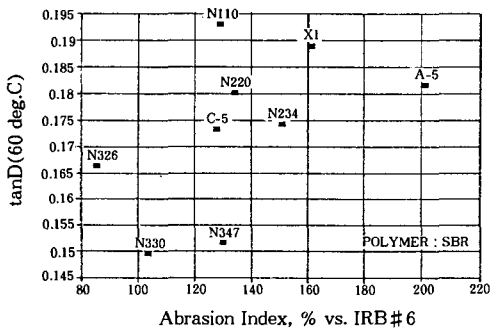


그림 8.13 내마모와 tanδ와의 관계(SBR)

1. J.- B. Donnet, R. C. Bansal and M. J. Wang, "Carbon Black, Science and Technology" 2nd ed. Marcel Dekker, Inc.(1993)
2. M. J. Wang, S. Wolff and E. H. Tan, *Rubber Chem. Technol.* **66**, 178(1993)
3. M. J. Wang and S. Wolff, *Rubber Chem. Technol.* **65**, 329(1992)
4. M. J. Wang, S. Wolff and J.B. Donnet, *Rubber Chem. Technol.* **64**, 714(1991)
5. A. i. Medalia, *Rubber Chem. Technol.* **45**, 1171 (1972)
6. G. Kraus, *Rubber Chem. Technol.* **44**, 199 (1971)
7. C. R. Herd, G. C. McDonald and W. M. Hess, *Rubber Chem. Technol.* **65**, 107(1992)
8. A. I. Medalia, *Rubber Chem. Technol.* **60**, 45 (1987)
9. W. M. Hess and W. K. Klamp, *Rubber Chem. Technol.* **56**, 390(1983)
10. A. I. Medalia, *Rubber Chem. Technol.* **51**, 437 (1978)
11. A. I. Medalia and S. G. Laube, *Rubber Chem. Technol.* **51**, 89(1978)